



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03037207 A**(43) Date of publication of application: **18 . 02 . 91**

(51) Int. Cl.

**C08F 6/18****C08F 6/18****D21H 17/67****D21H 19/38**(21) Application number: **01171992**(71) Applicant: **DIC HERCULES CHEM INC**(22) Date of filing: **05 . 07 . 89**(72) Inventor: **OKUBO MASAYOSHI****(54) PRODUCTION OF PEFORMED PARTICLE AND APPLICATION THEREOF TO PAPER****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain deformed particles improved in a coefficient of friction and capability of light scattering by mixing particles of different particle diameters together at a specified temperature in the presence of a nonionic surfactant and raising the temperature of the system.

**CONSTITUTION:** A carboxylated anionic monomer (e.g. acrylic acid) and a hydrophobic monomer (e.g. styrene) are emulsion-polymerized together to obtain an emulsion (A) containing carboxylated particles of a mean particle diameter of 0.5-10.0 $\mu$ m. A cationic monomer (e.g.

vinylpyridine) and a hydrophobic monomer are emulsion-polymerized together to obtain an emulsion (B) containing amino- or quat. ammonium salt group-containing particles of a mean particle diameter of 0.01-2.0 $\mu$ m. Component A is mixed with a nonionic surfactant (e.g. fatty acid polyethylene glycolester), an acid is added to the mixture to adjust its pH to 4, component B is added to the mixture at a temperature which is lower than the cloud point of the nonionic surfactant by at most 30°C, and an alkali is added to the resulting mixture to adjust its pH to 6 or higher, and the system is heated to a temperature which is lower than the cloud point by at most 25°C to perform the heterogeneous agglomeration of the particles.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平3-37207

⑫ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)2月18日

C 08 F 6/18

MFR

6779-4 J

D 21 H 17/67  
19/38

MFN

6779-4 J

8723-4 L  
8723-4 LD 21 H 3/78  
1/22

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全6頁)

⑭ 発明の名称 異形粒子の製造方法および紙への応用

⑮ 特 願 平1-171992

⑯ 出 願 平1(1989)7月5日

⑰ 発 明 者 大 久 保 政 芳 兵庫県神戸市灘区鶴甲4-3-19-304

⑱ 出 願 人 デイツク・ハーキュレ 東京都中央区日本橋3丁目7番20号  
ス株式会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

異形粒子の製造方法および紙への応用

## 2. 特許請求の範囲

(1) 粒子径の異なる粒子を非イオン性界面活性剤存在下で、非イオン性界面活性剤の曇点より30℃低い温度以下で混合した後、曇点より25℃低い温度以上に昇温することにより、ヘテロ凝集化を行い異形粒子を製造する方法。

(2) 粒子径の異なる粒子の一方がカルボキシル基を含有し、もう一方の粒子がアミノ基あるいは四級アンモニウム塩を含有することを特徴とする請求項1記載の異形粒子の製造方法。

(3) 粒子の混合をpH4以下で行い、さらに混合液pH8以上にすることを特徴とする請求項2記載の異形粒子の製造方法。

(4) ヘテロ凝集物をさらに熱処理して融着させることを特徴とする請求項1から3記載の異形粒子の製造方法。

(5) 請求項1から4記載の異形粒子を製紙用薬

品として用いることを特徴とする紙。

(6) 製紙用薬品が防滑剤であることを特徴とする請求項5記載の紙。

(7) 製紙用薬品が顔料または填料であることを特徴とする請求項5記載の紙。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は新規にして有用な大きな粒子の周囲に小粒子が集まったヘテロ凝集物（以下異形粒子という）の製造方法およびその異形粒子を用いた紙に関するものである。さらに詳しくは粒子径の異なる粒子を、非イオン性界面活性剤存在下で非イオン性界面活性剤の曇点より30℃低い温度以下で混合した後、非イオン性界面活性剤の曇点より25℃低い温度以上に昇温しヘテロ凝集化することにより、さらに好ましくは熱処理し融着することにより、均一で凝集が少なく安定な異形粒子を製造し、得られた異形粒子を製紙用薬品として使用した時に、紙に優れた防滑性および不透明性を

提供できるものである。

#### 〔従来技術〕

一般に、乳化重合法で得られる高分子マイクロスフィアは、その表面自由エネルギーを最小にしようとする働きから球状化する。ところが、本発明者は、ポリマー粒子存在下でモノマーを重合させる、いわゆるシード乳化重合法を行うことにより、粒子内ポリマー異相構造を反映して多種多様な異形粒子が生成することを見出ししている（高分子論文集（33）557, 1976）。これらの異形粒子の中でも表面に凹凸を有する粒子は、通常の乳化重合法で得られる球状粒子と比較し、光散乱係や摩擦係数が大きく、製紙用品への応用が期待されていた。しかし、このシード重合方法による表面に凹凸を有する異形粒子の製造法は、その生成機構からポリマーの種類が限定される。あるいは、異形粒子の粒子径をコントロールするのが難しい等の欠点を有しており製紙用薬品として応用するのは困難であった。

ることにより小粒子の使用量を減少でき、さらに異形粒子の粒子径を容易にコントロールできる異形粒子の製造方法の確立、さらには光散乱係や摩擦係数のより優れた異形粒子の製造方法の確立が望まれていた。

#### 〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者は、大粒子に対する小粒子の被覆率の高い、優れた光散乱係や摩擦係数をもつ異形粒子の製造を目的として鋭意研究した結果、大粒子と小粒子の高分子マイクロスフィアを非イオン性界面活性剤の存在下、非イオン性界面活性剤の曇点より30℃低い温度以下で混合した後、非イオン性界面活性剤の曇点より25℃低い温度以上に昇温しヘテロ凝集化することにより、さらに好ましくは熱処理し沈着することにより、大粒子に対する小粒子の被覆率が高く、小粒子の使用量を大幅に減少でき、しかも均一で安定な異形粒子の製造方法を確立するに至った。さらに、本発明で得られた異形粒子を、製紙用薬品として使用

さらに、本発明者は、スチレン-アクリル酸ブチル-メタクリル酸の三元共重合体からなる大粒子とスチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル四級化物との共重合体からなる小粒子とをpH3で混合した後、pH9に上げ大粒子のカルボキシル基を解離させ、大粒子のアニオン性と小粒子のカチオン性の静電的な相互作用でヘテロ凝集化を図る方法を見いだしている（第36回高分子学会年次大会講演要旨集 36巻、4号、1230頁、1987年）。この方法によれば、シード重合法で得られるものと比べ、ポリマーの種類が限定されないという利点があった。しかし、大粒子に対する小粒子の被覆率が低いため実用的な被覆率まで上げるためには、粒子の固形分で大粒子1に対して小粒子3.5も必要であり、小粒子の使用量が多くなりすぎるという点で製紙用薬品として実用的でなかった。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

そこで、大粒子に対する小粒子の被覆率を上げ

した時に、紙に優れた防油性および不透明性を付与できることを見いだした。

即ち、本発明は、粒子径の異なる粒子を非イオン性界面活性剤存在下で非イオン性界面活性剤の曇点より30℃低い温度以下で混合した後、曇点より25℃低い温度以上に昇温することによりヘテロ凝集化を行い異形粒子を製造する方法に関するものであり、この際、粒子径の異なる粒子の一方がカルボキシル基を含有し、もう一方の粒子がアミノ基あるいは四級アンモニウム塩を含有し、これら粒子の混合をpH4以下で行い、さらに混合後pH9以上にし、さらに熱処理して沈着させるものである。そしてこれを紙の防滑剤あるいは紙の顔料または填料として使用するものである。

本発明で用いられる粒子径の異なる粒子は、例えば親水性のモノマーの乳化重合を行う際に、分散剤の量を変えることによっても得られる。その際用いられる分散剤は、公知慣用の非イオン性、アニオン性あるいはカチオン性分散剤の中から選ばれるものであって、これらの混合物であっても

よい。

また、カルボキシル基を含有する粒子は、カルボキシル基含有アニオン性モノマーと疎水性モノマーを重合することによって得られ、アミノ基あるいは四級アンモニウム基を含有する粒子は、カチオン性モノマーと疎水性モノマーを重合することによって得られる。この製造方法は、特に限定されるものではなく、一般に行われる重合方法例えば、乳化重合法、シード重合法、分散重合法あるいは塊状重合法および溶液重合法などで重合したポリマーの乳化物が適用できる。

上記疎水性モノマーとしては、スチレンあるいはその誘導体、アルキル（メタ）アクリレート、酢酸ビニルまたはプロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、あるいはメチルビニルエーテル等が挙げられ、これらのモノマーの一種あるいは二種以上を混合して用いられる。

上記アニオン性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のカルボ

が好ましい。

本発明で用いる非イオン性界面活性剤は、本質的に曇点を有するものでなければならぬ。その代表例として、例えば脂肪族ポリエチレングリコールエステル、高級アルコールポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェノールポリエチレングリコールエーテル、アルキルアミンポリエチレングリコール縮合物、ソルビタン脂肪族モノ（ジ）エステルポリエチレン縮合物を挙げることができ、これらの一種単独または二種以上を混合して用いられる。

その使用量は、粒子の全固形分に対して0.5%以上必要であり、経済性および得られた異形粒子の製品の安定性から1~5%が好ましい。

粒子径の異なる粒子の混合に際しては、予め一種の粒子と非イオン性界面活性剤とをよく混合し、例えば塩酸、硫酸等の酸でpHを4以下に調整した後に、非イオン性界面活性剤の曇点より30℃低い温度以下で、他種の粒子を度降下にゆっくりと加えて混合するのが一般的であるが、例えば非

キシル基を有するモノマーを挙げることもでき、一種単独または二種以上を混合して用いられる。

上記カチオン性モノマーとしては、例えば、（モノまたはジ-アルキル）アミノ（ヒドロキシ）アルキル（メタ）アクリレート、（モノまたはジ-アルキル）アミノアルキル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ジアルリルアミン等やさらにこれらの四級アンモニウム塩を挙げることができ、これらより一種単独または二種以上を混合して用いられる。

上記重合反応で用いられる重合触媒としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩、これら過硫酸塩と還元剤の組合せによるレッドックス系重合触媒、あるいは2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・2HCl塩等のアゾ系触媒を挙げることができる。

粒子径の異なる粒子としては少なくとも、一方が0.5~10.0μmの平均粒子径であって、他方が0.01~2.0μmの平均粒子径であること

イオン性界面活性剤の水溶液に酸および粒子径の異なる粒子をpHが4より高くないように同時または分割して滴下混拌してもよい。また、すでにいずれか一種の粒子を乳化重合する際に非イオン性界面活性剤を用いている場合にはあらたに非イオン性界面活性剤を使用せずに粒子を混合することもできる。いずれにしても粒子の混合に際しては混合時に不均一なヘテロ凝集が起こらないように注意する必要がある。次に、非イオン性界面活性剤の曇点より25℃低い温度以上に混合溶液を昇温し、ヘテロ凝集を起こさせ、大きな粒子の周囲に小粒子が集まったヘテロ凝集物（異形粒子）を生成せしめる。この時に予め例えば苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリで混合溶液のpHを6以上に調整しておくこととヘテロ凝集が起こり易い。

さらに、得られたヘテロ凝集物（異形粒子）の溶液を加熱処理することにより、大きな粒子とその表面に付着した小さな粒子とを融着させ、安定な異形粒子を生成せしめることが好ましい。

本発明の異形粒子の製造法によれば、ヘテロ凝

集化が効率的に起こるため、大粒子と小粒子の混合比率において小粒子の使用量を大幅に減少できるが、経済性および性能的な面から固形分比で、大粒子1に対して小粒子0.5~2の範囲であることが好ましい。

かくして得られた異形粒子は、その特異な形態から一般の球状粒子と比べ優れた不透明性および高い厚肉係数を有しており製紙用薬品として用いた場合不透明性あるいは防滑性に優れた紙を得ることが出来る。

#### 【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、「部」は重量部、%は重量%を示す。

また、平均粒子径は、エマルションサンプルを水にて0.2%に希釈し、Master Sizer (マルバン社製) にて測定した。

リルトリメチルアンモウムクロライド2部、イオン交換水413部を仕込み、この混合液を攪拌しながら窒素ガス雰囲気下で、60℃まで昇温した。

重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)・2HCl塩の10%水溶液27部を加え80℃まで昇温し1.5時間保持した後、同開始剤水溶液3部を追加し、さらに1時間同温度に保持した後冷却した。得られたカチオン性エマルションの固形分濃度は20%、エマルションの平均粒子径は0.18μmであった。

#### 参考例3

攪拌機、温度計、遠流冷却器および窒素ガス導入管を備えた1ℓの4つ口フラスコに、ステレン101.1部、ジメチルアミノエチルメタクリルアミドのエピクロルヒドリン四塩化物7.7部、ラウリルトリメチルアンモウムクロライド2部、非イオン性界面活性剤トウイーン(Tween)80を3部、イオン交換水413部を仕込み、この混合液を攪拌しながら窒素ガス雰囲気下で、60℃

#### 参考例1

攪拌機、温度計、遠流冷却器および窒素ガス導入管を備えた1ℓの4つ口フラスコに、アクリル酸ブチル125.6部、メタクリル酸1.7部、イオン交換水479.2部を仕込み、この混合液を攪拌しながら窒素ガス雰囲気下で、60℃まで昇温した。

重合開始剤として過硫酸カリウムの10%溶液27部を加え80℃まで昇温し1.5時間保持した後、過硫酸カリウムの10%水溶液3部を追加し、さらに1時間同温度に保持した後冷却した。得られたアニオン性エマルションの固形分濃度は20%、エマルションの平均粒子径は0.9-1μmであった。

#### 参考例2

攪拌機、温度計、遠流冷却器および窒素ガス導入管を備えた1ℓの4つ口フラスコに、ステレン101.1部、ジメチルアミノエチルメタクリルアミドのエピクロルヒドリン四塩化物7.7部、ラウ

まで昇温した。

重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)・2HCl塩の10%水溶液27部を加え80℃まで昇温し1.5時間保持した後、同開始剤水溶液3部を追加した。さらに1時間同温度に保持した後冷却した。得られたカチオン性エマルションの固形分濃度は20%、エマルションの平均粒子径は0.14μmであった。

#### 実施例1

攪拌機、温度計、遠流冷却器を備えた500mlの4つ口フラスコに、参考例1で得られたエマルション100部とトウイーン80(沸点85℃)を0.6部を加え、塩酸によりpH3に調整した。さらに、参考例2で得られたエマルション200部を攪拌下に25℃で加え、充分混合した。次に、この混合液を苛性ソーダでpH9に調整した後、85℃に昇温し1.0分間加熱した。冷却後得られた異形粒子(1-1)の平均粒子径は1.1μmであった。

## 実施例2

実施例1で得られた異形粒子(1-1)をさらに90℃で6時間加熱処理を行い異形粒子(1-2)を得た。その平均粒子径は1.0 $\mu$ mであった。

## 実施例3

攪拌機、温度計、温度冷却器を備えた500mlの4つ口フラスコに、参考例1で得られたエマルション溶液100部を加え、塩酸によりpH3に調節した。さらに参考例3で得られたエマルション200部を攪拌下に25℃で加え、充分混合した。

次に、この混合液を苛性ソーダでpH9に調節し80℃で6時間加熱処理を行った。得られた異形粒子(1-3)の平均粒子径は1.15 $\mu$ mであった。

## 比較例1、2

比較例1はトワイーン80を使用せず、比較例

2はトワイーン80と参考例2のエマルションを使用しない以外は実施例1と同じ操作を行った。

比較例1では平均粒子径0.95 $\mu$ mの異形粒子(r-1)、比較例2では0.83 $\mu$ mの粒子(r-2)を得た。

次に得られた異形粒子を製紙の際の原料として用いその有用性の確認を行った。

## 実施例4

(印刷・筆記用紙の填料としての応用)

近年、とみに低量化されその不透明度対策が緊急の課題である新聞紙の填料(不透明化剤)としての応用を試みた。

パルプ(DIP/TMP/QP/KP=30/50/10/10、150ml CSF)の2.5%スラリーに填料として実施例、比較例で得られた異形粒子を対パルプ2%、硫酸バン土を対パルプ1.5%、サイズ剤としてOT500J(ディック・ハーキュレス(株)製ロジエマルション)を

対パルプ0.3%および乾燥紙力増強剤としてエビノックスDS-510(ディック・ハーキュレス(株)製ポリアクリルアミド樹脂)を対パルプ0.2%、湿潤紙力増強剤としてK-1300(ディック・ハーキュレス(株)製ポリアミド-エビクロルヒドリン樹脂)を対パルプ0.1%添加した。このパルプスラリーを0.25%に希釈し、ノーブル・アンド・ウッド製の手抄装置で抄紙し(抄紙時pH4.5)ついでドラムドライヤーにて、100℃40秒間乾燥させ、厚さ50g/m<sup>2</sup>なる手抄紙を得た。得られた紙料は、20℃、65%RH(相対湿度)の条件下で24時間調湿した後、不透明度(JIS P8123"紙の不透明度試験方法")を測定した。また填料を全く使用しなかったものも同時に評価した。結果は表1に掲げる。

(以下余白)

表1

填料		不透明度(%)
実施例	異形粒子1-1	94.8
	異形粒子1-2	94.5
比較例	異形粒子r-1	92.3
	粒子r-2	91.1
	無添加	90.2

## 実施例5

(塗工紙用填料としての応用)

実施例および比較例の異形粒子を用いて以下に示す配合にて、さらに固形分濃度が80%になるように水を加え、30%苛性ソーダ水溶液によりpH9の塗工液を調製した。

ウルトラホワイト90 85部  
(米国エンゲルハルト・ミネラルズ社製クレー)  
カービタル90 10部  
(イー・シー・シー・ジャパン(株)製炭酸カルシウム)

## 異形粒子

JBR-0697 10部

(日本合成ゴム(株)製ラテックス)

日食MS-4600 5部

(日本食品化工(株)製農粉)

アロンT-40 0.4部

(東亜合成化学(株)製分散剤)

エビノックスP-995 0.5部

(ディック・ハーキュレス(株)製

印刷適性向上剤)

カーボミュールS-10 0.5部

(ディック・ハーキュレス(株)製

清剤)

この塗工工程をアブリケーターを使用して坪量7  
5g/m<sup>2</sup>の原紙に塗工量が約15g/m<sup>2</sup>となる  
ように片面塗工した。その後直ちに100℃で1  
分間、熱風乾燥機中で乾燥させてから温度50℃、  
線圧80kg/cmなる条件で2回カレンダー施  
理をした。得られた片面塗工紙は20℃、65%

れた塗布紙は20℃、65%RH(相対湿度)の  
条件下で24時間調湿を行った後、滑り角度を測  
定した。滑り角度は傾斜法(Japan TAPPI  
No. 31-79)で測定して1回、5回および10回繰  
り返して滑らせたときの値である。その結果を表  
3に示す。防滑剤を塗布しない場合の滑り角度も  
併せて表3に示す。

表3

防滑剤	滑り角度(°)		
	1回目	5回目	10回目
異形粒子1-2	26.8	25.1	24.3
異形粒子r-1	22.3	21.9	19.7
防滑剤なし	18.2	17.3	16.2

## 【発明の効果】

本発明によれば、均一で破棄が少なく安定な異  
形粒子を製造できる。

また、これを紙の填料として、あるいは塗工紙

RH(相対湿度)の条件下で24時間調湿を行っ  
た後、不透明度(JIS P8123 "紙の不  
透明度試験方法")を測定した。その結果を表2  
に示す。

表2

		不透明度(%)
実施例	異形粒子1-1	93.0
	異形粒子1-2	93.5
	異形粒子1-3	92.1
比較例	異形粒子r-1	90.2
	粒子r-2	89.4

## 実施例6

(紙の防滑剤としての応用)

実施例および比較例の異形粒子をc線ライナー  
(坪量180g/m<sup>2</sup>)に固形分で0.2g/m<sup>2</sup>を  
50kg/cmなる線圧をかけたカレンダーロ  
ールで塗布し、100℃で1分間乾燥した。得ら

の塗工用塗料中の原料として使用した場合は、紙  
に優れた不透明度を付与し、さらに紙の表面に塗  
った場合、紙に優れた防滑性を与える。

特許出願人 ディック・ハーキュレス株式会社